



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-258480

(43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G	9/08 3 3 3
	9/08			15/08 5 0 7 L
	15/08	5 0 7		9/08 3 2 1
				3 7 2
				3 8 1
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-64321

(22) 出願日 平成8年(1996)3月21日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 久保 勉

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 稲葉 義弘

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 原 敬

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷現像用トナー及びその製造方法と画像形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 低消費電力、軽量小型、低荷重圧力でクイックスタートに設計された定着装置に使用可能な、低温定着性、耐オフセット性、現像性、保存性等に優れた静電荷現像用トナー及びその製造方法、を提供しようとするものである。

【解決手段】 着色剤と90℃における熔融粘度が10<sup>4</sup> Pa・s以下である樹脂とを主成分としてなる熱定着性粒子の表面に、熱的に安定な層、及び、ガラス転移点65℃以上の熱可塑性樹脂からなり、厚さが0.1～1.0 μmの被覆を順次積層してなる静電荷現像用トナー及びその製造方法である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 90℃における熔融粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である樹脂と着色剤とを主成分としてなる熱定着性粒子の表面に、熱的に安定な層、及び、ガラス転移点 $65^\circ\text{C}$ 以上の熱可塑性樹脂からなり、厚さが $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の被覆層を順次積層してなることを特徴とする静電荷現像用トナー。

【請求項2】 前記熱的に安定な層が、エポキシ成分若しくはイソシアネート成分と、アミン若しくはアミン誘導体との反応生成物、及び／又は、無機微粒子若しくは樹脂微粒子からなることを特徴とする請求項1記載の静電荷現像用トナー。

【請求項3】 前記熱可塑性樹脂被覆層に、 $90 \sim 200^\circ\text{C}$ における熔融粘度が $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲にある樹脂を使用したことを特徴とする請求項1記載の静電荷現像用トナー。

【請求項4】 着色剤と、 $90^\circ\text{C}$ における熔融粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である樹脂とを熔融混練して熱定着性粒子を形成し、該粒子の表面に熱的に安定な層を形成し、さらに、その表面にガラス転移点 $65^\circ\text{C}$ 以上の熱可塑性樹脂を含有するエマルジョンを用いて、厚さが $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の被覆を形成することを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法。

【請求項5】 前記熱可塑性樹脂被覆層に、 $90 \sim 200^\circ\text{C}$ における熔融粘度が $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲にある樹脂を使用することを特徴とする請求項4記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【請求項6】 像担持体上に静電潜像を形成する工程、該静電潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する工程、該像担持体上に形成されたトナー像を転写体上に転写する工程を有する画像形成方法において、請求項1～3のいずれか1項に記載の静電荷現像用トナーを用いて現像することを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真複写機、ファクシミリ、プリンター等電子写真プロセスを利用した機器において、静電潜像を現像するために使用される静電荷現像用トナー及びその製造方法、並びに、画像形成方法に関し、特に定着装置の軽量小型化、及びウォーミングアップタイムを大巾に短縮するためのものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真プロセスを利用した複写機等においては、記録シート上に形成された未定着トナー像を定着して永久画像にする必要があり、その定着法として溶剤定着法、圧力定着法、加熱定着法などが知られている。なかでも、溶剤定着法、圧力定着法は消費エネルギーが極めて少ないという利点がある。しかし、溶剤定着法は、溶剤蒸気が発散し、臭気や衛生上の問題が

2

多い。また、圧力定着法は、他の定着法と比べて定着性が悪く、かつ、圧力感応性トナーが高価であるという欠点を有している。それ故、溶剤定着法及び圧力定着法は、共に広く実用化されていないのが現状である。

【0003】このため、未定着トナー像の定着には、一般には加熱によってトナーを溶融させ、記録シート上に融着させる加熱定着法が広く採用されている。一般的な加熱定着装置は、図1に示すように、円筒状芯金の内部にヒータを備え、その外周面に耐熱性離型層を形成した定着ローラaと、この定着ローラに対し、圧接配置され、円筒状芯金の外周面に耐熱弾性体層を形成した加圧ローラbとで構成され、これ等ローラa、b間に未定着トナー像の形成されたシートcを挿通させて定着を行う定着ローラ方式が知られている。これは、熱風定着方式やオープン定着方式などの他の加熱定着法と較べて熱効率が良いため、低電力、高速性に優れ、しかも紙詰まりによる火災の危険性も少ないことなどから現在最も広く利用されている。

【0004】ところで、従来の定着ローラ方式の定着装置においては、定着ローラの表面温度を室温から所定の設定温度まで上昇させるのに必要な時間（ウォーミングアップタイム）は1～10分という長い時間を必要としていた。ウォーミングアップタイムは、単純には設定温度とロール熱容量と投入電力の関係で決定される。したがって、設定温度が低く、ロール熱容量が小さくて投入電力が大きければウォーミングアップタイムは短縮できるが、ロール熱容量はロール剛性による制約から、また、投入電力は機械の消費電力を抑制する観点からそれぞれ限界がある。

【0005】一般には、定着専用に投入可能な電力は、 $300 \sim 1000 \text{ W}$ であり、この範囲でウォーミングアップタイムを短縮するには、ロール熱容量を小さくするのが効果的である。しかし、ロール熱容量を小さくするためには、ロール径を小さくしたり、ロールコアの肉厚を薄くする必要があるが、その結果、ロール剛性が低下する。ロール定着方式において、ニップ内の圧力を $0.5 \sim 5.0 \text{ kg/cm}$ 程度にするとロールが大きく撓み、従来のトナーでは、定着に必要な荷重を均一に与えることができなくなり、定着不良が発生する。即ち、ロールが大きく撓むと、両ロールの圧接部の幅（ニップ巾）が不均一となり、紙しわ、まだら定着による画質低下、オフセットなどの原因となる。

【0006】ロール撓みを補正する技術としては、ロール軸交差法（特開平4-314555号公報）、テーパロール法（特開平5-40428号公報）、加圧ロールの中央支持法（特開平3-150585号公報、特開平4-42187号公報、特開平5-134590号公報）など各種の方式が提案されているが、特に小型の装置の場合、コストがかかることからロール撓みを補正する技術が適用されることはなかった。

3

【0007】しかし、定着時の荷重を低く抑えることで、例えばニップ内の圧力を $0.5\text{ kg/cm}$ 程度以下にすれば、上記の定着装置にかかる負担を小さくすることが可能である。また、定着ローラの設定温度は定着不良を無くすために、通常 $150^{\circ}\text{C}\sim 190^{\circ}\text{C}$ に設定されるが、これを $100^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ に設定しても十分に定着できる低温度定着トナーが使用できれば、ウォーミングアップ時間を大幅に短縮できる。そのためには、トナーの結着剤として低いガラス転移点を有し、軟化点が低く、熔融粘度の低い熱可塑性樹脂を使用すればよい。

【0008】しかし、一般に、熱定着性トナーは、熱可塑性樹脂、着色剤及びその他の添加剤とともに熔融混練し、その混練物を粉碎、分級して作成されるため、粉碎、分級時にトナーの凝集を抑制する必要がある、熱可塑性樹脂のガラス転移点については少なくとも $55^{\circ}\text{C}$ 程度は必要である。また、耐オフセット性、現像性、保存性、流動性等の基本的なトナー性能を満足させるためには、分子量はある程度以上の大きさが必要であり、高分子量成分を熱可塑性樹脂中に含有させることもあるが、トナー熔融時の粘度が高くなるため、低温度定着トナーとすることは極めて困難で、ほとんど不可能と考えられている。

【0009】これに代わる手段として、例えば、高分子量成分をトナーの表面にスプレッドライヤーにて噴霧する方法（特開昭58-205161号公報）、トナー母体粒子表面に微小粒子重合体を付着させた後、衝撃力で重合体を被覆する、いわゆるカプセル型のトナー（特開平2-186363号公報、特開平4-188155号公報、特開平5-281782号公報）などが提案されている。スプレッドライヤーで噴霧する方法は、トナー母体粒子表面を完全に被覆するために、コーティング剤を多量に添加する必要がある。しかし、多量に添加すると、複数のトナー母体をコーティング層が包み、トナー粒径を大きくするという欠点がある。その後、篩分を行うが、所定粒径のトナーの収率は低い。このため、コーティング剤量は少なくする必要があるが、少なくすると、トナー母体粒子表面を完全に被覆することができず、ボトルやホッパー内、現像機内で凝集し、定着時にオフセットが発生するなどの問題が生ずる。

【0010】一方、これに代わる方法として、トナー母体粒子表面に乳化重合によって形成された微小粒子を乾式混合し、トナー母体粒子表面に微小粒子を静電的に付着させ、次いで、これを衝撃力によりトナー母体粒子表面に微小粒子を固着させるという方法が提案されている。しかし、トナー母体粒子はこれまでと同じで、熱可塑性樹脂、着色剤、及び、その他の添加剤とともに熔融混練し、その混練物を粉碎、分級してトナーを得るためには、上記の理由で熱可塑性樹脂のガラス転移点が $55^{\circ}\text{C}$ 程度は必要となる。それ故、定着温度をそれほど低くすることはできない。さらに、低温定着を可能にするた

4

めに、熱可塑性樹脂中に含有させる高分子量成分の量を抑える必要があり、結果的に期待するほどの低温定着性能が得られないばかりか、オフセットが発生しやすくなり、定着ロールにオイルを供給することが必須となったり、定着機の信頼性やメンテナンス性に問題点を残すことになる。

【0011】このため近年では、界面重合を応用したマイクロカプセルトナーが提案されている。（特開昭56-119137号公報、特開昭58-145964号公報、特開昭63-163373号公報、特開昭64-40949号公報、マイクロカプセル研究会企画「マイクロカプセル化の新技术とその用途開発応用実例」p. 50～52、経営開発センター出版部1978年9月発行、及び、近藤保、小石真純著「マイクロカプセル」p. 50～52、三共出版1987年11月発行）これらのトナーの製造法は、芯物質とともに低沸点溶剤も使用できるので、一層の低温定着（圧力定着）が期待できる。

【0012】しかし、表面層を比較的厚く形成（ $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 程度）する必要があるため、定着時に表面層を破壊するための、過大なニップ内の圧力（最低 $100\text{ kg/cm}^2$ 程度）が必要となり、かえって定着機の剛性を上げることが必須となるため、常温での低温定着は達成出来るものの、装置を小型、軽量化することができない。このため、意図的に表面層を薄く作成する（例えば $0.1\mu\text{m}$ 以下）ことが必須となるわけであるが、表面層を薄くすると、トナーの表面に欠陥を生成する確率が増大し、また、機械的な強度が低下するため、保存性や流動性が損なわれるケースが増加し、現像装置やクリーナーにおけるストレスで、トナーの表面層が破壊して、凝集が生ずるなどの問題点が発生する。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、上記の問題点を解消し、低消費電力、計量、小型、低荷重圧力で、クイックスタートに設計された定着装置で使用可能な、低温で十分な定着性を有し、かつ、耐オフセット性、現像性、保存性等のその他のトナー要求性能をも満足する静電荷像現像用トナー、及び、その製造方法、並びに、画像形成方法を提供しようとするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の構成を採用することにより、上記の課題の解決を可能にしたものである。

(1) 着色剤と、 $90^{\circ}\text{C}$ における熔融粘度が $10^4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下、好ましくは $10^2\sim 10^3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の範囲にある樹脂とを主成分としてなる熱定着性粒子の表面に、熱的に安定な層、及び、ガラス転移点が $65^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは $65\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲を有する熱可塑性樹脂からなり、厚さが $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲の被覆を順次積層してなることを特徴

5

とする静電荷現像用トナー。なお、 $10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ より低い熔融粘度のものをを使用する場合には、紙の地合が目立ちやすく、鮮明さが低下する場合がある。また、ガラス転移点が $80^\circ\text{C}$ を超えると定着時に溶融しにくくなり、定着性が低下する場合がある。また、厚さが $0.3 \mu\text{m}$ より大きくなると、定着強度が低下する場合がある。

【0015】(2) 前記熱的に安定な層が、エポキシ成分若しくはイソシアネート成分と、アミン若しくはアミン誘導体との反応生成物であることを特徴とする上記(1)記載の静電荷現像用トナー。

【0016】(3) 前記熱的に安定な層に、酸化ケイ素、金属、金属酸化物、金属塩、セラミック、層を形成する樹脂に対して相溶性を有しない樹脂、具体的にはフェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化性樹脂や、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ナイロン樹脂等、並びに、カーボンブラックから選択される1種以上の微粒子を配合したことを特徴とする上記(1)記載の静電荷現像用トナー。

【0017】(4) 前記熱可塑性樹脂被覆層に $90 \sim 200^\circ\text{C}$ における熔融粘度が $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $8 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲にある樹脂を使用したことを特徴とする上記(1)記載の静電荷現像用トナー。

【0018】(5) 着色剤と、 $90^\circ\text{C}$ における熔融粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、好ましくは $10^2 \sim 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲にある樹脂とを溶融混練して熱定着性粒子を形成し、該粒子の表面に熱安定化微粒子を含有する樹脂を被覆して熱的安定層を形成し、さらに、その表面にガラス転移点が $65^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $65 \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲の熱可塑性樹脂を含有するエマルジョンを用いて、厚さが $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の範囲の被覆を形成することを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法。

【0019】(6) 前記熱的に安定な層が、エポキシ成分若しくはイソシアネート成分と、アミン若しくはアミン誘導体との反応生成物であることを特徴とする上記(5)記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【0020】(7) 前記熱的安定化微粒子として、酸化ケイ素、金属、金属酸化物、金属塩、セラミック、樹脂、及び、カーボンブラックから選択される1種以上の微粒子を配合することを特徴とする上記(5)又は(6)記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【0021】(8) 前記熱可塑性樹脂被覆層に $90 \sim 200^\circ\text{C}$ における熔融粘度が $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $8 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲にある樹脂を使用することを特徴とする上記(5)記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【0022】(9) 前記熱可塑性樹脂を含有するエマルジョンの一次粒子径を $1.0 \mu\text{m}$ 以下とし、最低造膜温度

6

を熱定着性粒子のガラス転移点以下とし、かつ、アンモニウム塩を含有させることを特徴とする上記(8)記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【0023】(10) 樹脂成分と着色剤と熱的に安定な層を形成する成分Aとを油性溶媒中に分散、溶解した液を水系媒体中に分散して油滴粒子を形成する工程、該粒子から油性溶媒を除去する工程、水系媒体中に熱的に安定な層を形成する成分Bを投入して、成分Aと成分Bを反応させて粒子表面に熱的に安定な層を形成する工程、該粒子表面に熱可塑性樹脂の層を形成する工程を有する上記(5)に記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【0024】(11) 像担持体上に静電潜像を形成する工程、該静電潜像を現像剤を用いて現像する工程、該像担持体上に形成されたトナー像を転写体上に転写する工程を有する画像形成方法において、上記(1)～(4)のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナーを用いて現像することを特徴とする画像形成方法。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明は、着色剤と、 $90^\circ\text{C}$ における熔融粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下の樹脂とを溶融混練して熱定着性粒子を形成し、該粒子の表面に熱安定化物質を含有する樹脂を被覆して熱的安定層を形成し、さらに、その表面にガラス転移点が $65^\circ\text{C}$ 以上の熱可塑性樹脂を厚さ $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ で被覆することにより、軽小型化定着装置で、ウォーミングアップタイムを10秒以下で使用可能な、低温定着性を有し、耐オフセット性、現像性、保存性等を備えた静電荷現像用トナーの提供を可能にした。本発明において、 $90^\circ\text{C}$ における熔融粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下を示す樹脂を熱定着性粒子に用いる理由は、低温定着で十分に定着強度を保持させるためである。

【0026】本発明で熱定着性粒子に使用する、 $90^\circ\text{C}$ における熔融粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下を示す樹脂成分としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸フェニル等の(メタ)アクリル酸エステル類；蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、トリメチル酢酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステル類；エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチルビニルケトン、フェニル

7

ルビニルケトン等のビニルケトン類；スチレン、クロルスチレン、ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のビニル芳香族化合物を挙げることができる。

【0027】これらの中の1つ又は2つ以上を混合して共重合させることもできる。あるいは、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂などを単独又は混合して用いることもできる。さらには、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルナウバワックス、あるいは、結晶性ポリエステル、シス1, 4-ポリブタジエン、1, 2-トランスポリブタジエン等のシス及びトランスポリジエン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、ポリビニルエステル、ポリビニルエーテル、セルロース重合体等の結晶性樹脂を使用することもできる。さらに、上記の非結晶性樹脂と結晶性樹脂との共重合体を使用することもできるし、単なる混合物でも使用できる。

【0028】図2は、各種樹脂の熔融粘度に対する定着強度及び定着温度を示したものである。定着強度は、定着像を作製した後、定着像上を消しゴムでこすり、定着像が全く変化しなかったものを○印、定着像がほんの一部抜けたもの△印とし、かなり抜けたもの×印で表記した。図中で使用したサンプルは、着色剤としてカーボンブラックを熱定着性樹脂中に4wt%を混練して添加し、下記のようにして、3~12 $\mu$ mの粒子に粉碎、分級して作製したものである。ガラス転移点が低く、混練、粉碎、分級して作成できないものは、樹脂中にカーボンブラックを分散した後、溶解乳化法で粒子化して、3~12 $\mu$ mの粒子に作製した。

【0029】上記のサンプルの作製は、炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製、ルミナス）2gをイオン交換水250gに投入し、超音波洗浄器で5分間処理して、炭酸カルシウムの水分散液を得た。（この液をA液とする）

また、スチレン・アクリル樹脂（T<sub>g</sub>=23℃、M<sub>w</sub>=4000）25g、カーボンブラック（キャボット社製、R-330）1.5gを酢酸エチル溶液95gに溶解し、サンドミル（関西ペイント社製、卓上型サンドミル）で6時間分散させた。（この液をB液とする）

【0030】10℃に冷却したA液に乳化機（IKA社製、ULTRA-TURRAX T50）を設置し、3000回転/分で攪拌し、その中にB液をゆっくり投入した。その後、回転数を10000回転/分に上げて乳

8

化を行った。このようにして乳化液中の油滴粒子の平均粒径が約8 $\mu$ mのO/Wエマルジョンを得た。次いで、乳化機の代わりにプロペラ型攪拌羽根を備えた攪拌機（新東科学社製、スリーワンモータ）に代えて、400回転/分で攪拌しながら、蒸留操作によりエマルジョン中の酢酸エチルを取り除いた。蒸留操作終了後、2リットルのイオン交換水にあげ、充分攪拌してから静置した。トナー粒子を沈降させた後、上澄みを取り除いた。このようにして得たトナーラリーを0.5%の塩酸に投入して炭酸カルシウムを分解除去し、充分水洗した後、ろ過して凍結乾燥機にかけて熱定着性粒子サンプルを得た。

【0031】この熱定着性粒子を転写紙上に0.5mg/cm<sup>2</sup>で塗布し、図1の定着機でプロセススピード100~250mm/sec、ニップ圧力0.1~0.2kg/cm<sup>2</sup>、設定温度90~120℃に調整して定着テストを行った。図2から明らかなように、90℃における熔融粘度がほぼ10<sup>4</sup>Pa·s以下になると、十分な定着強度が得られることが分かる。

【0032】なお、粘度測定には、フローテスター（島津製作所製、CFT-500C）を用い、下記の測定条件で測定した。

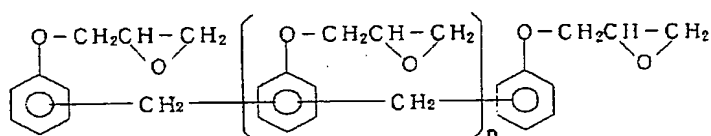
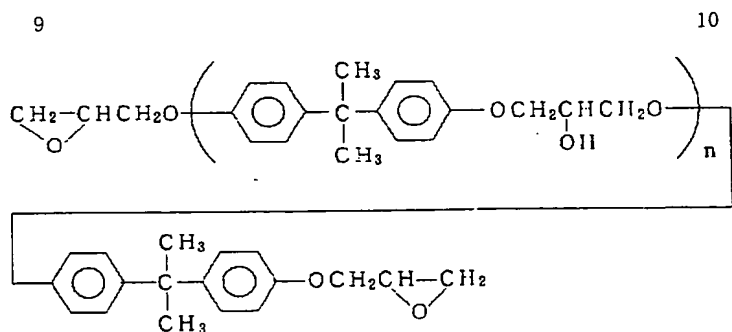
測定条件：

開始温度：40℃、昇温速度：3℃/min、予熱時間：6min、シリンダー圧力：10.0Kg·f/cm<sup>2</sup>、ダイス直径：1.0mm、ダイス長さ：1.0mm、剪断応力：2.451×10<sup>5</sup>Pa、試料投入量：1.0g

【0033】本発明において、熱的に安定な層を形成させるには、エポキシ樹脂、イソシアネートと、アミン又はアンモニア等のアミン誘導体の反応生成物などが使用される。エポキシ化合物としては、ビスフェノールA型、レゾルシン型、ビスフェノールF型、テトラフェニルエタン型、ノボラック型、ポリアルコール型、ポリグリコール型、グリセリントリエーテル型として知られているエポキシ化合物を使用できる。例示すると下記のとおりである。市販のエポキシ化合物としては、エピコート#871、#874、#1001、#1004、#1007、#1009（いずれもシェルジャパン社製）や、エピクロン#830、#850、#1050、#4050（大日本インキ化学工業社製）等を用いることができる。

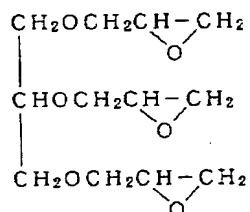
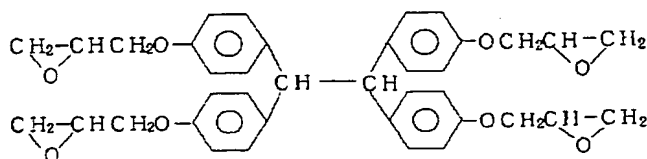
【0034】

【化1】



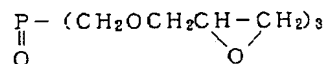
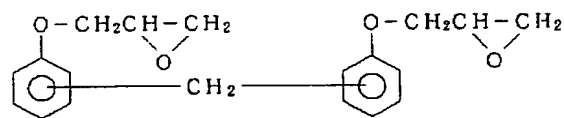
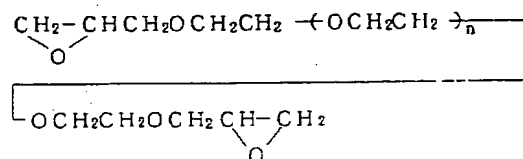
【0035】

【化2】



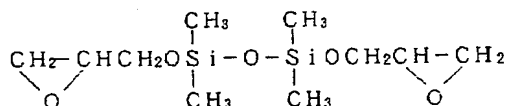
【0036】

【化3】



【0037】

【化4】



【0038】また、イソシアネートとしては、例えば、メタフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-ジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート、又は、いわゆるビュレット型、アダクト型、イソシアヌレート型として知られているポリイソシアネート類を挙げることができる。

11

【0039】さらに、アミンとしては、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチルアミノプロピルアミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアミン類などのアミンを挙げることができる。このようにして、熱定着性粒子にエポキシ化合物、又は、イソシアネートにアンモニア又はアミンを反応させた生成物を用いて、熱定着性粒子の表面に熱的に安定な層を形成することができる。

【0040】熱的安定層の形成は、例えば、前記の熱定着性粒子作成時のスチレン・アクリル樹脂にエポキシ樹脂（シェルジャパン化学社製、#1001）10wt%程度を添加して溶解乳化法により、3～12 $\mu$ mの熱定着性粒子を作製した。攪拌しながら、この熱定着性粒子にアンモニア又はアミンを加えて60℃で2時間加熱すると熱定着性粒子表面のエポキシ樹脂が反応して、エポキシ樹脂とジエチレントリアミンとの反応物が表面に形成され、熱的に安定な層を有する熱定着性粒子を得ることができる。

【0041】また、エポキシ樹脂に代えて、イソシアネート（住友バイエル社製、スミジュールL）2wt%を添加して溶解乳化法で、3～12 $\mu$ mの熱的安定層を有する熱定着性粒子を作成し、この熱定着性粒子懸濁液にジエチレントリアミンを添加しておけば、このイソシアネートとアミンとの反応物を熱定着性粒子の表面に形成することもできる。

【0042】ここで作製した熱的安定層は、熱的にのみ安定であればよく、定着時に熱定着性粒子の熱溶解と、定着ロールによる圧力で変形することにより、熱的安定層の中から溶解した熱定着性粒子が漏出しなければならないので、この層を必要以上に厚くしたり、緻密にすることは定着性を悪化させるため、定着性と耐熱凝集性との兼ね合いで決めなければならないが、定着に影響のないように極めて薄く作成する必要がある。

【0043】熱的に安定な層は、熱定着性粒子に添加するエポキシ化合物やイソシアネートの量、アンモニア、アミン濃度、反応時間及び反応温度等で調節することにより、薄くて均一な層を作製することができる。なお、耐熱凝集性は、熱定着性粒子を65℃のオープンに24時間保管した後、150 $\mu$ m目開きのメッシュを通して凝集物が発生するかどうかを調べて判定する。目視によりメッシュ上に凝集物が残っていなければ合格、少しでも凝集物が残っていれば不合格として評価した。定着性は、熱定着性粒子を転写紙上に0.5mg/cm<sup>2</sup>塗布し、図1の定着機でプロセススピードを100～250mm/sec、ニップ圧力を0.1～0.2kg/cm<sup>2</sup>、設定温度を90～120℃に調整して定着テストした。

【0044】本発明において、熱的に安定な層の中に微粒子を含有させると、安定性がさらによくなる。上記の

12

熱定着性粒子作成時のスチレン・アクリル樹脂に加えるエポキシ樹脂（シェルジャパン化学社製、#1001）を2wt%配合したものは、65℃のオープンに24時間保管した後、150 $\mu$ m目開きのメッシュを通したところ、凝集物が5wt%含まれていたが、意図的に塩酸で洗わずに、表面に炭酸カルシウムを残すと、凝集物はゼロとなり熱的に安定性が格段に向上した。

【0045】また、微粒子を含有させておくと、トナー断面構造を透過形電子顕微鏡TEMで観察する際に熱定着性粒子、熱的に安定な層、表面層との区別がハッキリとするためトナー構造管理がしやすく品質検査が容易となる。微粒子としては、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、窒化珪素、炭化珪素等の金属塩、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物等の無機微粒子、カーボンブラック、又は、フェノール樹脂粉、メラミン樹脂粉、尿素樹脂粉、ポリアミド樹脂粉、シリコン樹脂粉等の樹脂微粒子を利用することができる。微粒子の粒径は、0.1 $\mu$ mを超えると、熱可塑性樹脂被覆層上に微粒子が頭を出す確率が増え、帯電性を低下させたり、感光体汚染を引き起こす原因となるため、0.1 $\mu$ m以下が好ましい。特に、0.01～0.1 $\mu$ mの範囲が好ましい。0.01 $\mu$ mを下回ると添加の効果の発現が小さくなる。

【0046】本発明は、上記の熱的安定な層の上に、被覆厚が0.1～1.0 $\mu$ mで、ガラス転移温度が65℃以上の熱可塑性樹脂被覆層を形成する。ガラス転移温度が65℃以上の熱可塑性樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-エトキシエチル、（メタ）アクリル酸フェニル等の（メタ）アクリル酸エステル類、とスチレン、クロルスチレン、ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のビニル芳香族化合物などを挙げることができる。

【0047】また、これらの中の1つあるいは2つ以上を混合して共重合させるか、アクリル酸の一部又は全てをアンモニアと反応させ、アンモニウム塩として水に分散又は溶解した状態で用いることができる。上記の熱可塑性樹脂の市販品としては、ジョンクリルJ-790、J-780（ジョンソンポリマー社製）、ボンコート9470、5391、グランドールPP1000（大日本インキ化学工業社製）等を挙げることができる。

【0048】上記の熱可塑性樹脂の製造法は、例えば、スチレン200gとアクリル酸の種類と量をそれぞれ変えて、アクリル酸10gを冷却管及び窒素導入管を備え

13

た1リットルのセパラブルフラスコに、純水500g、ノニオン性界面活性剤（花王社製、エマルゲン920）4.0gを入れ、プロペラ型の攪拌羽根を備えた攪拌機（新東科学社製、スリーワンモータ）にて200回転/分で攪拌し、界面活性剤を溶解させる。そして、系内を窒素で置換した後、モノマーを投入し、乳化する。反応液を65℃まで加温した後、2wt%過硫酸カリ水溶液100gを添加し、そのまま65℃で20時間重合反応を行い、平均粒径0.1 $\mu$ m、重量平均分子量約 $2 \times 10^5$ の重合体微粒子（ $T_g$  = 約65℃）を得る。次いで、この中に28%アンモニア水50gと界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1gを投入してアクリル酸の-COOHをアンモニウム塩化-COO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>したエマルジョンを作成することができる。熱定着性粒子表面へのエマルジョン重合体微粒子の付着には、スプレイドライヤーを使用することができる。

## 【0049】

## 【実施例】

## 【実施例1】

（熱定着性粒子1の作製）スチレン・アクリル酸n-ブチルポリマー〔三洋化成社製、SBM100（ $T_g$  = 42℃、 $M_w$  = 14800、90℃における粘度 $\eta$  =  $2 \times 10^4$  Pa $\cdot$ s）〕95重量部、エポキシポリマー〔シェルジャパン社製、エピコート#1004（ $T_g$  = 56℃、 $M_w$  = 5100、90℃における粘度 $\eta$  =  $1 \times 10^4$  Pa $\cdot$ s）〕5重量部、及び、カーボンブラック（キャボット社製、Regal-330）6重量部を乾式混合した後、熔融混練し、冷却しながら粉碎、分級することにより、平均粒径8 $\mu$ mの熱定着性粒子1を得た。なお、熱定着性粒子1は、樹脂主成分のスチレン・アクリル酸n-ブチルポリマーの90℃における粘度 $\eta$ が $2 \times 10^4$  Pa $\cdot$ sを有し、本発明の範囲を超える比較例である。

【0050】（熱定着性粒子2の作製）冷却管と窒素導入管を備えた3リットルのセパラブルフラスコに、トルエン500g、スチレン315g、n-ブチルメタクリレート185gを入れ、プロペラ型攪拌羽根を備えた攪拌機（新東科学社製、スリーワンモータ）で200回転/分の攪拌速度で攪拌し、系内を窒素で置換した後、過酸化水素系反応開始剤（日本油脂社製、V-601）11.4gを添加し、75℃に加熱して重合を開始して10時間重合を行った。その後、真空ポンプで脱気してトルエン及び残留モノマーを除去し、 $M_w$  =  $8.5 \times 10^3$ 、 $T_g$  = 32℃のスチレン-n-ブチルメタクリレート共重合体を得た。この共重合体の粘度はフローテスター（島津製作所製、CFT-500C）を用いて測定したところ、90℃における粘度 $\eta$  =  $8.5 \times 10^3$  Pa $\cdot$ sであった。

【0051】この共重合体25重量部、エポキシポリマー〔シェルジャパン社製、エピコート#1004（ $T_g$

14

= 56℃、 $M_w$  = 5100、90℃における粘度 $\eta$  =  $1 \times 10^4$  Pa $\cdot$ s）〕1重量部、及び、カーボンブラック（キャボット社製、Regal-330）1.5重量部を酢酸エチル溶液95重量部に溶解し、サンドミル（関西ペイント社製、卓上型サンドミル）で6時間分散させた。この分散液を、炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製、ルミナス）2重量部をイオン交換水250重量部に投入して超音波洗浄器で5分間処理し、10℃に冷却した炭酸カルシウムの水分散液中に投入し、乳化機（IKA社製、ULTRA-TURRAX T50）を用いて、回転数を3000回転/分に調整して5分間攪拌した後、回転数を10000回転/分上げて乳化を行い、乳化液中の油滴粒子の平均粒径が約8 $\mu$ mのO/Wエマルジョンを得た。

【0052】次いで、乳化機の代わりにプロペラ型攪拌羽根を備えた攪拌機（新東科学社製、スリーワンモータ）を用いて回転数400回転/分で攪拌しながら、蒸留操作によってエマルジョン中の酢酸エチルを除去した。蒸留操作終了後、2000重量部のイオン交換水にあけて十分に攪拌し、その後静置してトナー粒子を沈降させ、上澄みを取り除いた。このようにして得たトナースラリーを0.5wt%の塩酸に投入し、炭酸カルシウムを分解除去し、十分に水洗した後、ろ過し、凍結乾燥機にかけて熱定着製粒子2を得た。なお、熱定着性粒子2は、樹脂主成分のスチレン-n-ブチルメタクリレート共重合体の90℃における粘度 $\eta$ が $8.5 \times 10^3$  Pa $\cdot$ sを有し、本発明の範囲に入る実施例である。

【0053】（熱定着性粒子3の作製）エポキシポリマー〔シェルジャパン社製、エピコート#1004（ $T_g$  = 56℃、 $M_w$  = 5100、90℃における粘度 $\eta$  =  $1 \times 10^4$  Pa $\cdot$ s）〕88重量部、及び、カーボンブラック（キャボット社製、Regal-330）6重量部を乾式混合した後、熔融混練し、冷却しながら粉碎、分級することにより、平均粒径8 $\mu$ mの熱定着性粒子3を得た。なお、熱定着性粒子3は、エポキシポリマーの90℃における粘度 $\eta$ が $1 \times 10^4$  Pa $\cdot$ sを有し、本発明の範囲に入る実施例である。

【0054】（熱定着性粒子4の作製）エポキシポリマー〔シェルジャパン社製、エピコート#1001（ $T_g$  = 22℃、 $M_w$  = 2400、90℃における粘度 $\eta$  =  $1.7 \times 10^3$  Pa $\cdot$ s）〕25重量部、及び、カーボンブラック（キャボット社製、Regal-330）1.5重量部を酢酸エチル溶液95重量部に溶解し、サンドミル（関西ペイント社製、卓上型サンドミル）で6時間分散させた。この分散液を、炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製、ルミナス）2重量部をイオン交換水250重量部に投入して超音波洗浄器で5分間処理し、10℃に冷却した炭酸カルシウムの水分散液中に投入し、乳化機（IKA社製、ULTRA-TURRAX T50）を用いて、回転数を3000回転/分に調整して5

15

分間攪拌した後、回転数を10000回転/分に上げて乳化を行い、乳化液中の油滴粒子の平均粒径が約8 $\mu$ mのO/Wエマルジョンを得た。

【0055】次いで、乳化機の代わりにプロペラ型攪拌羽根を備えた攪拌機（新東科学社製、スリーワンモータ）を用いて回転数400回転/分で攪拌しながら、蒸留操作によってエマルジョン中の酢酸エチルを除去した。蒸留操作終了後、2000重量部のイオン交換水にあけて十分に攪拌し、その後静置してトナー粒子を沈降させ、上澄みを取り除いた。このようにして得たトナースラリーを0.5wt%の塩酸に投入し、炭酸カルシウムを分解除去し、十分に水洗した後、ろ過し、凍結乾燥機にかけて熱定着製粒子4を得た。なお、熱定着性粒子4は、エポキシポリマーの90℃における粘度 $\eta$ が $1.7 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を有し、本発明の範囲に入る実施例である。

【0056】（熱定着性粒子5の作製）ケトン樹脂（荒川化学社製、KR-90（ $T_g = 47^\circ\text{C}$ 、90℃における粘度 $\eta = 1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ））95重量部、エポキシポリマー（シェルジャパン社製、エピコート#1004（ $T_g = 56^\circ\text{C}$ 、 $M_w = 5100$ 、90℃における粘度 $\eta = 1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ））5重量部、及び、カーボンブラック（キャボット社製、Regal-330）6重量部を乾式混合した後、熔融混練し、冷却しながら粉碎、分級することにより、平均粒径8 $\mu$ mの熱定着性粒子5を得た。なお、熱定着性粒子5は、ケトン樹脂の90℃における粘度 $\eta$ が $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を有し、本発明の範囲に入る実施例である。

【0057】（熱定着性粒子6の作製）スチレン・アクリル樹脂（ジョンソンポリマー社製、J-586（ $T_g = 63^\circ\text{C}$ 、90℃における粘度 $\eta = 7.4 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ））95重量部、エポキシポリマー（シェルジャパン社製、エピコート#1004（ $T_g = 56^\circ\text{C}$ 、 $M_w = 5100$ 、90℃における粘度 $\eta = 1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ））5重量部、及び、カーボンブラック（キャボット社製、Regal-330）6重量部を乾式混合した後、熔融混練し、冷却しながら粉碎、分級することにより、平均粒径8 $\mu$ mの熱定着性粒子6を得た。なお、熱定着性粒子6は、樹脂主成分をなすスチレン・アクリル樹脂の90℃における粘度 $\eta$ が $7.4 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を有し、本発明の範囲を超えるので、比較例である。

【0058】（熱定着性粒子表面への熱的に安定な層の形成）平均粒径16nmの酸化ケイ素微粒子（日本アエロジル社製、アエロジル120）5重量部、純水700重量部、及び、ノニオン性界面活性剤（花王社製、エマルゲン920）4.0重量部を、プロペラ型攪拌羽根を備えた攪拌機（新東科学社製、スリーワンモータ）を用いて回転数200回転/分で攪拌し、界面活性剤を溶解するとともに、酸化ケイ素微粒子を水中に分散した。この分散液中に、上記の熱定着性粒子（1～6）を200

16

重量部徐々に投入して分散した後、ジエチレントリアミン5wt%水溶液を100重量部滴下して3時間攪拌を続けた。この液を、熱風温度145℃、送気量5m<sup>3</sup>/min、排出温度70℃に調整したスプレイドライヤー（大河原製作所製、OC-16）に投入して熱定着性粒子の表面に、酸化ケイ素微粒子を含むエポキシ樹脂とジエチレントリアミンとの反応生成物の薄い層を形成した。

【0059】熱的に安定かどうかの判断をするために、上記の層を有する熱定着性粒子、及び、層を有しない熱定着性粒子をそれぞれ5gを65℃のオープンに24時間保管した後、パウダーテスター（細川ミクロン社製）の150 $\mu$ m目開きの篩上に投入し、振動機に加える電圧をAC70Vに調整し、篩上に止まる粒子の重量が5%以下であるものを、熱的安定度を合格として○で表記し、不合格のものは×で表記した。評価の結果は表2に記載した。なお、この段階での定着性能、及び、現像機内での安定度を参考データとして表2に記載した。

【0060】定着性能の評価は、図1に示した定着装置を用いて行った。この定着装置は軽量小型化、ウォームアップタイム10秒を達成させるために、加熱ロール1は、直径20mm、肉厚0.15mm、長さ335mmの鉄製コアに、離型層3として厚さ20 $\mu$ mのフッ素樹脂（デュポン社製、テフロン）を被覆した。加熱ロールの中心には加熱源として100V、600Wの赤外線ランプ5が配設され、温度センサー7で常時120℃になるように温度コントローラ（図示せず）で制御され、モータ（図示せず）で250mm/sの速度で駆動する。加圧ロール2は、外径20mm、肉厚0.15mm、長さ310mmのステンレス製コア4に、肉厚2.0mmのシリコンゴム6を被覆したもので、両端の軸受部より総重量10kgが印加され、均一に押圧できるように設計されている。そして、現像剤層を担持したシート8をロールの間に通して現像剤を定着させる。

【0061】定着強度は、定着したベタ黒画像（画像濃度1.30～1.40/面積cm<sup>2</sup>）に対し、荷重約1kg/cm<sup>2</sup>をかけた消しゴムをベタ黒画像上で10回往復させた後、ベタ黒画像の画像濃度をマクベス反射濃度計で測定して濃度維持率〔（テスト後のベタ黒画像の画像濃度）/（初期のベタ黒画像の画像濃度）×100（%）〕が、85%を超えたものを○印、85～65%の範囲のものを△印、65%未満のものを×印で表記した。オフセットは、ベタ黒画像（画像濃度1.30～1.40/面積cm<sup>2</sup>）を定着機にかけて定着ロール1周目に目視で非画像部位にトナー像汚れが全く認められなかったものを○印、ごく僅かにトナー像汚れが認められたものを△印、明らかにベタ黒画像の痕跡が認められたものを×印として表記した。

【0062】現像機内での安定度は、富士ゼロックス社製の複写機Vivace550の現像機に上記の熱定着

17

性粒子を投入して1万枚相当に現像機を駆動させ、熱定着性粒子の凝集度合いを150 $\mu$ m目開きのメッシュを通して目視観察で調べた。メッシュ上に少しでも凝集物が残っているときには現像機内での安定度を不合格と

18

し、×で表記し、凝集物が全く残っていないときには現像機内での安定度を合格とし、○で表記した。

【0063】

【表1】

	熱的安定層の有無	熱可塑性表面層 0.05 $\mu$ m				熱可塑性表面層 0.1 $\mu$ m				熱可塑性表面層 0.2, 0.8, 1 $\mu$ m				熱可塑性表面層 1.5 $\mu$ m			
		熱的安定度	定着性		機内安定度	熱的安定度	定着性		機内安定度	熱的安定度	定着性		機内安定度	熱的安定度	定着性		機内安定度
			定着強度	オフセット			定着強度	オフセット			定着強度	オフセット			定着強度	オフセット	
熱定着性粒子1 (比較例)	無有	×	×	×	×	×	×	○	○	×	×	○	○	×	×	○	○
熱定着性粒子2 (実施例)	無有	×	○	×	×	×	○	○	○	×	○	○	○	×	×	○	○
熱定着性粒子3 (実施例)	無有	×	○	×	×	×	○	○	○	×	○	○	○	×	×	○	○
熱定着性粒子4 (実施例)	無有	×	○	×	×	×	○	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○
熱定着性粒子5 (実施例)	無有	×	○	×	×	×	○	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○
熱定着性粒子6 (比較例)	無有	×	×	○	×	×	×	○	○	×	×	○	○	×	×	○	○

【0064】(熱的安定層を有する熱定着性粒子表面への熱可塑性樹脂被覆層の形成) 2リットルのボールミルのポットに、熱的安定層を形成した熱定着性粒子(1~6)を200gと熱可塑性樹脂被覆層を形成するためのスチレン・アクリル酸樹脂エマルジョン〔ジョンソンポリマー社製、J-790( $T_g=90^\circ\text{C}$ 、 $90\sim 200^\circ\text{C}$ における粘度 $\eta=10^5\sim 2\times 10^4\text{Pa}\cdot\text{s}$ )〕50gと純水800gを入れた後、5mmのガラスビーズを500g投入して回転速度60rpmで約1時間回転してスラリー化した。次いで、熱風温度165 $^\circ\text{C}$ 、送気量5 $\text{m}^3/\text{min}$ 、排出温度70 $^\circ\text{C}$ に調整したスプレイドライヤー(大河原製作所製、OC-16)に上記スラリーを投入して粒子表面に薄いポリスチレン・アクリル酸の被覆層を形成した。

【0065】透過型電子顕微鏡で上記被覆層を形成した粒子の断面観察を行ったところ、約0.1~0.2 $\mu\text{m}$ の被覆層が形成されていた。また、コールターカウンター(日科機社製、マルチサイザー)を用い、この粒子の粒径を測定したところ、平均粒径が約8.5 $\mu\text{m}$ で熱定着製粒子よりも0.5 $\mu\text{m}$ 程度大きめになっており、被覆層の形成が確認された。

【0066】この粒子に対し、外添剤(日本アエロジル社製、R972)を0.4wt%の割合で添加してV型ブレンダーで攪拌して外添剤を付着したトナーを得た。このトナーを上記と同様に定着性能と現像性能を評価して表2に示した。90 $^\circ\text{C}$ における熔融粘度 $\eta$ が $10^4$ 以下にあり、本発明の実施例である熱定着性粒子2~5は、厚さ0.1~1.0 $\mu\text{m}$ の熱可塑性樹脂被覆層を設

けることにより、定着強度とオフセットからなる定着性能、及び現像機内でのトナー凝集の有無に係る機内安定度がいずれも良好であった。

【0067】〔実施例2〕

(熱定着粒子の作成) 冷却管及び窒素導入管を備えた3リットルのセパブルフラスコに、トルエン500g、スチレン315g、n-ブチルメタクリレート185gを入れ、プロペラ型の攪拌羽根を備えた攪拌機(新東科学社製、スリーワンモータ)で200回転/分で攪拌し、計内を窒素で置換した後、過酸化水素開始剤(日本油脂社製、V-601)11.4gを添加して加熱し、温度75 $^\circ\text{C}$ で重合を開始した。10時間重合を行った後、真空ポンプで脱気してトルエン及び残モノマーを取り除き、重量平均分子量8.5 $\times 10^3$ 、 $T_g=32^\circ\text{C}$ のスチレン-n-ブチルメタクリレート共重合体を得た。フローテスター(島津製作所製、CFT-500C)を用いて前記共重合体の粘度を測定したところ、90 $^\circ\text{C}$ での粘度 $\eta=8.5\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。

【0068】この共重合体25gと、エポキシポリマー〔シェルジャパン社製、エピコート井1004( $T_g=56^\circ\text{C}$ 、 $M_w=5100$ 、90 $^\circ\text{C}$ での粘度 $\eta=1\times 10^4\text{Pa}\cdot\text{s}$ )〕1gと、カーボンブラック(キャボット社製、R-330)1.5gを酢酸エチル溶液95gに溶解し、サンドミル(関西ペイント社製、卓上型サンドミル)で6時間分散して分散液を調製した。そして、炭酸カルシウム(丸尾カルシウム社製、ルミナス)2gをイオン交換水250gに投入し、超音波洗浄器で5分間処理し、10 $^\circ\text{C}$ に冷却した炭酸カルシウムの水分散液中

19

に、前記分散液を投入し、乳化機（IKA社製、ULTRA-TURRAX T50）で3000回転/分で5分間攪拌した後、回転数を10000回転/分に上げて乳化を行い、乳化液中の油滴粒子の平均粒径が約 $8\mu\text{m}$ のO/Wエマルジョンを得た。次に、乳化機の代わりにプロペラ型の攪拌羽根を備えた攪拌機（新東科学社製、スリーワンモータ）を使用して、400回転/分で攪拌しながら10wt%ジエチレントリアミン水溶液を19g滴下した。60℃に加温しながら3時間攪拌した後、蒸留操作でエマルジョン中の酢酸エチルを取り除いた。蒸留操作終了後、2リットルのイオン交換水にあげて十分に攪拌し静置してトナー粒子を沈降させた後、上澄みを取り除きスラリーろ過した。

【0069】（被覆層として用いる熔融粘度の異なる熱可塑性樹脂の作成）冷却管及び窒素導入管を備えた1リットルのセパラブルフラスコに純水500g、ノニオン性界面活性剤（花王社製、エマルゲン920）4.0gを入れてプロペラ型の攪拌羽根を備えた攪拌機（新東科学社製、スリーワンモータ）で200回転/分で攪拌し、界面活性剤を溶解した。体内を窒素で置換した後、下記モノマー組成物を投入して乳化した。そして、反応液を65℃まで加温した後、2wt%の過硫酸カリ水溶液100gを添加してそのまま65℃で29時間重合反応を行い、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 、重量平均分子量約 $2\sim 7\times 10^5$ の重合体粒子を得た。

- ①スチレン200gとメタアクリル酸メチル10g
- ②スチレン200gとメタアクリル酸ブチル10g
- ③スチレン200gとメタアクリル酸ブチル50g
- ④スチレン200gとメタメタアクリル酸2-エチルヘキシル30g

【0070】この重合体粒子を温度を変えて熔融粘度を測定して第3図に示した。90℃から200℃での熔融粘度の範囲は、次のとおりである。

モノマー組成物①：約 $5\times 10^5\sim 3\times 10^4\text{Pa}\cdot\text{s}$ （白三角印）

モノマー組成物②：約 $1\times 10^5\sim 2\times 10^4\text{Pa}\cdot\text{s}$ （黒四角印）

モノマー組成物③：約 $5\times 10^5\sim 6\times 10^4\text{Pa}\cdot\text{s}$ （黒丸印）

モノマー組成物④：約 $6\times 10^4\sim 1\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$ （白丸印）

次いで、各重合体微粒子の中に28%アンモニア水を50gと界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1gを投入してアクリル酸の一部をアンモニウム塩にしてエマルジョンを作成した。

【0071】このようにして得た熱定着性粒子（固形分200g）と、熱可塑性樹脂被覆層形成用の各種スチレン・アクリル酸樹脂エマルジョン（固形分40g）を2リットルボールミルポットに入れ、さらに、純水800gを入れた後、直径5mmのガラスビーズを500g投

20

入して60rpmで約1時間回転させてスラリー化し、熱風温度165℃、送気量 $5\text{m}^3/\text{min}$ 、排出温度70℃にコントロールしたスプレッドライヤー（大河原製作所製、OC-16）に投入して粒子表面に薄いポリエチレン・アクリル酸の被覆層を形成した。

【0072】このトナー粒子を透過型電子顕微鏡で断面観察を行ったところ、約 $0.2\mu\text{m}$ の被覆層が、炭酸カルシウムを含んだ熱的に安定なエポキシ・ジエチレントリアミン反応層上に形成されていた。さらに、コールターカウンター（日科機社製、マルチサイザー）で前記トナー粒子の粒径を測定したところ、平均粒径が約 $8.4\mu\text{m}$ で、熱定着製粒子よりも約 $0.4\mu\text{m}$ 程度大きめとなっており、被覆層が確かに形成されていたことを確認できた。

【0073】前記トナー粒子に外添剤（日本アエルジル社製、R-972）0.4wt%比率で加えてV型ブレンダーで攪拌してトナー表面に外添剤を付着させて現像剤とした。この現像剤を富士ゼロックス社製Able3300の定着機を交換した複写機に入れて定着機の設定温度を90～200℃に変化させながら定着テストを行い、結果を図3に示した。なお、定着機は、軽量小型化し、ウォームアップタイムを10秒にするために、加熱ロールとして、直径15mm、肉厚0.12mm、長さ335mmの鉄製コアに離型層としてフッ素樹脂（デュポン社製、商品名テフロン）を $20\mu\text{m}$ の厚さで被覆したものを使用した。また、定着強度及びオフセットの判定は上記と同様に行った。

【0074】図3から明らかなように、熱可塑性樹脂被覆層の、90℃から200℃での熔融粘度が $1\times 10^5\sim 2\times 10^4\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲にあることが定着性能の観点から望ましいことが分かる。例えば、熱可塑性樹脂被覆層がモノマー組成物②（スチレン200g+メタアクリル酸ブチル10g）を重合した黒四角印（熔融粘度約90～200℃での熔融粘度が約 $1\times 10^5\sim 2\times 10^4\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）の場合は、定着機の設定できる温度範囲は広く、温度制御がラフにできるとともに設定温度を低くできるため、消費電力を低く抑えることができ、ウォームアップ時間を10秒以下にすることが可能になった。

【0075】しかし、熱可塑性樹脂被覆層がモノマー組成物③（スチレン200g+メタアクリル酸ブチル50g）を重合した黒丸印（熔融粘度約90～200℃での熔融粘度が約 $5\times 10^5\sim 6\times 10^4\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）の場合は、定着機の設定できる温度範囲は狭く、温度制御が難しい。

【0076】また、熱可塑性樹脂被覆層がモノマー組成物④（スチレン200g+メタメタアクリル酸2-エチルヘキシル50g）を重合した白丸印（熔融粘度約90～200℃での熔融粘度が約 $6\times 10^4\sim 1\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）の場合は、設定できる温度を低くできるが、

熱的安定度がなく実用に供することができない。

【0077】さらに、熱可塑性樹脂被覆層がモノマー組成物①（スチレン200g+メタアクリル酸メチル10g）を重合した白三角印（熔融粘度約90～200℃での熔融粘度が約 $5 \times 10^5 \sim 約3 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）の場合は、定着機の設定できる温度、及び、該温度範囲は通常のトナーと大差なく、消費電力の削減、ウォームアップ時間を短縮することはできない。

【0078】〔実施例3〕実施例2で作成した熱定着粒子に対して、表2に記載の3種のモノマー組成からなる熱可塑性樹脂を用いて被覆層を形成し、その際に、エマ

ルジョンの仕込量を固形分として10g、20g、160g、200g、300gに変えて実施例1と同様にして被覆層を形成し、それぞれの厚みを約0.05 $\mu\text{m}$ 、約0.1 $\mu\text{m}$ 、約0.8 $\mu\text{m}$ 、約1.0 $\mu\text{m}$ 、約1.5 $\mu\text{m}$ とした。このようにして得たトナーについて、実施例1と同様にして熱安定度、定着性能、現像機内における安定度を評価し、その結果を表2に示した。表2から明らかなように、熱可塑性樹脂被覆層の厚みは0.1～1.0 $\mu\text{m}$ の範囲が良好な範囲であることが分かる。

【0079】

【表2】

	モノマー (仕込み 重量比)	熱可塑性 表面層の 粘度 ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )	熱 可 塑 性 表 面 層 の T <sub>g</sub>	熱可塑性表面層 0.05 $\mu\text{m}$			熱可塑性表面層 0.1 $\mu\text{m}$			熱可塑性表面層 0.2, 0.8, 1 $\mu\text{m}$			熱可塑性表面層 1.5 $\mu\text{m}$		
				熱 的 安 定 度	定着性		熱 的 安 定 度	定着性		熱 的 安 定 度	定着性		熱 的 安 定 度	定着性	
					定着 強度	わ れ つ ト		定着 強度	わ れ つ ト		定着 強度	わ れ つ ト		定着 強度	わ れ つ ト
実施例2 の熱定着 性粒子	スチレン/メタクリ レート (90/10)	$5 \times 10^5$ ～ $3 \times 10^4$	90	○	△	○ ～ ×	×	○	△ ～ ○	○	△ ～ ○	△	○	×	○
実施例2 の熱定着 性粒子	スチレン/ブチルア クリレート (85/15)	$1 \times 10^5$ ～ $2 \times 10^4$	65	×	○	×	×	○	○	○	○	○	○	△	○
実施例2 の熱定着 性粒子	スチレン/メタクリ 酸2-エチルヘキシル (92/8)	$6 \times 10^4$ ～ $2 \times 10^3$	70	×	○	×	×	×	○	×	×	△	○	△	△ ～ ×

【0080】〔実施例4〕

（熱定着粒子の作成）実施例2の熱定着粒子に対し、下記の熱可塑性樹脂を用いて厚さ約0.05 $\mu\text{m}$ 、約0.1 $\mu\text{m}$ 、約0.8 $\mu\text{m}$ 、約1.0 $\mu\text{m}$ 、約1.5 $\mu\text{m}$ の被覆層を形成し、実施例1と同様にして熱安定度、定着性能、現像機内における安定度を評価したところ、実施例3とほぼ同様の結果を得た。即ち、熱定着粒子として、90℃における熔融粘度が $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下を示す樹脂成分を用いて形成した熱可塑性樹脂被覆層が90～200℃の範囲における熔融粘度が $5 \times 10^5 \sim 2 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲に入る樹脂を用いれば、熱安定度、定着性能、現像機内における安定度を満足させる低温度定着トナーが得られることが分かる。

【0081】①スチレン・アクリル酸n-ブチルモノマー〔三洋化成社製、SBM100（T<sub>g</sub>=42℃、M<sub>w</sub>=14800、90℃における粘度 $\eta = 2 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）〕

②エポキシポリマー〔シエル・ジャパン社製、エピコート#1004（T<sub>g</sub>=56℃、M<sub>w</sub>=5100、90℃における粘度 $\eta = 1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）〕

③エポキシポリマー〔シエル・ジャパン社製、エピコート#1001（T<sub>g</sub>=22℃、M<sub>w</sub>=2400、90℃

における粘度 $\eta = 1.7 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）〕

④ケトン樹脂〔荒川化学社製、KR-90（T<sub>g</sub>=47℃、90℃における粘度 $\eta = 1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）〕

⑤スチレン・アクリル樹脂〔ジョンソンポリマー社製、J-586 T<sub>g</sub>=63℃、90℃における粘度 $\eta = 7.4 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）〕

【0082】〔実施例5〕

（T<sub>g</sub>の異なるスチレン・アクリル酸樹脂エマルジョンの作製）冷却管及び窒素導入管を備えた1リットルのセパラブルフラスコに純水500g及びノルオン性界面活性剤（花王社製、エマルゲン920）4.0gを入れ、プロペラ型攪拌羽根を備えた攪拌機（新東科学社製、スリーワンモータ）で200回転/分で攪拌し前記界面活性剤を溶解した。その後、窒素で置換してから、スチレンとアクリル酸の種類とモノマー比を表3に示すように変えたモノマー組成物200gを投入して乳化した。反応温度を65℃まで加温した後、2wt%の過硫酸カリウム水溶液100gを添加してそのまま65℃で20時間重合を行い、平均粒径0.05～0.2 $\mu\text{m}$ 、重量平均分子量 $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ 、T<sub>g</sub>=50℃、60℃、65℃、70℃、80℃の5種の重合体微粒子を得た。次いで、この中に28%のアンモニア水を50gと

23

界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを1g投入してアクリル酸の一部をアンモニウム塩化したエマルジョンを得た。

【0083】実施例2の熱定着性粒子（固形分200g）と、上記5種のエマルジョンを2リットルボールミルポットに入れ、純水800gと、5mm径のガラスビーズ500gを投入して60rpmで約1時間回転させてスラリー化し、熱風温度165℃、送気量5m<sup>3</sup>/min、排出温度70℃に制御されているスプレッドライヤー（大河原製作所製、OC-16）に投入して粒子表面に膜厚0.05～1.5μmのステレン・アクリル酸樹脂被覆層を形成した。

【0084】（外添剤混合と現像剤の調製）上記のように熱可塑性樹脂被覆層を備えたトナーに外添剤（日本アエロジル社製、R972）0.4wt%で加えてVブレンダーで攪拌し、トナー表面に外添剤を付着した後、キャリア（富士ゼロックス社製Able3300用）に対して4wt%になるように加えてVブレンダーで攪拌し現像剤を調製した。

【0085】（性能評価）上記現像剤を、定着機を下記のように変更した富士ゼロックス社製Able3300に適用し、定着機の設定温度を90～200℃の間で変化させながら定着テストを行い、実施例1と同様に定着

24

性能を調べた。上記定着機は軽量小型化、ウォームアップ時間を10秒にするため、加熱ロールは直径15mm、肉厚0.12mm、長さ335mmの鉄製コアに、フッ素樹脂からなる離型層を20μmの厚さで被覆したものをを用い、加熱ロールの中心に100V、600Wの赤外線ランプを配置し、温度センサーと温度コントローラーにより90～200℃に変化させ、実施例1と同様に定着性能を調べて結果を表3に示した。

【0086】また、プリントテストを実施して1万枚相当に現像機を駆動させ、そのときの現像剤を150μm目開きのメッシュに通し、目視観察によりメッシュ上に凝集物が少しでも残っている場合は不合格とした。結果は表3に示した。さらに、熱的安定度を判定するために、熱定着性粒子を65℃のオープンに24時間保管した後、150μm目開きのメッシュの上に5g投入し、細川ミクロン社製パウダーテスターで電圧AC70Vで振動を与えた後、メッシュ上の残存量を測定した。重量が5%以下を合格とし、表3に示した。表3から明らかに、被覆層として、Tgが65℃以上の熱可塑性樹脂を選択すれば、熱的安定度及び現像機内における安定度が得られることが分かる。

【0087】

【表3】

	(仕込み重量比)	熱可塑性表面層のTg	熱可塑性表面層0.05μm			熱可塑性表面層0.1μm			熱可塑性表面層0.2, 0.8, 1μm			熱可塑性表面層1.5μm		
			熱的安定度	定着性		熱的安定度	定着性		熱的安定度	定着性		熱的安定度	定着性	
				定着強度	ワット		定着強度	ワット		定着強度	ワット		定着強度	ワット
実施例2の熱定着性粒子	ステレン/メタクリレート (90/20)	80	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	×	○
実施例2の熱定着性粒子	ステレン/メタクリレート (80/20)	70	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	×	○
実施例2の熱定着性粒子	ステレン/ブタクリレート (85/15)	65	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	×	○
実施例2の熱定着性粒子	ステレン/ブタクリレート (75/25)	60	×	○	×	×	○	○	×	×	○	×	○	×
実施例2の熱定着性粒子	ステレン/ブタクリレート (60/40)	50	×	○	×	×	○	○	×	×	○	×	○	×

【0088】【実施例6】実施例1において、熱的安定な層を形成するために添加した酸化けい素の代わりに、表4に記載の微粒子を用い、実施例1の熱定着性粒子ー1を使用して実施例1と同様にトナーを作製した。比較のために、上記の例から酸化けい素を除いたトナーを作製した。これらのトナーについて実施例1と同様に

熱的安定度を評価して表4に示した。表4から明らかに、熱的に安定な層に各種の微粒子を添加したものは全て熱的安定度が2%以下であり、非常に安定していることが分かった。

【0089】

【表4】

微 粒 子			熱的 安定度 (%)
種 類	量(wt%)	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	
磁性粉 (戸田工業 : マグネイトEPT-1000)	2	$\approx 1$	2
酸化物粉 (パグテック : $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	5	$\approx 1 \sim 2$	2
酸化物粉 (和光純薬 : $\text{CeO}_2$ )	1	$\approx \sim 2$	1
酸化物粉 (東京化成 : $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )	1	$\approx \sim 2$	2
無機塩 (和光純薬 : $\text{CaCO}_3$ )	3	$\approx \sim 2$	2
無機塩 (和光純薬 : $\text{BaSO}_4$ )	5	$\approx \sim 2$	1
セラミック (代ナ : $\beta\text{-SiC}$ )	5	$\approx \sim 0.2$	2
樹脂 (東レ : ナイロン樹脂パグ)	5	$\approx 1$	2
樹脂 (東芝コーン : ケイ素樹脂パグ)	5	$\approx 1$	2
樹脂 (ダイキン工業 : 477エチレン樹脂パグ)	5	$\approx \sim 1$	2
カーボンブラック (キャボット : R330)	2	$\approx \sim 0.2$	1
微粒子なし (比較例)	0	-	5

【0090】〔実施例7〕冷却管及び窒素導入管を備えた3リットルのセパابلフラスコに、トルエン500g、スチレン315g、*n*-ブチルメタクリレート185gを入れてプロペラ型攪拌羽根を備えた攪拌機（新東科学社製、スリーワンモータ）で200回転/分で攪拌し、系内を窒素で置換した後、過酸化物系の反応開始剤（日本油脂社製、V-601）11.4gを添加して加熱し、温度75℃にて重合を開始した。10時間重合を行った後、真空ポンプで脱気してトルエン及び残モノマーを取り除き、重量平均分子量 $M_w = 8.5 \times 10^3$ 、 $T_g = 32^\circ\text{C}$ のスチレン・*n*-ブチルメタクリレート共重合体を得た。これをフローテスター（島津製作所製、CFT-500C）を用いて粘度測定したところ、90℃で熔融粘度 $\eta = 8.5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。

【0091】次いで、この共重合体100gとイソシアネート単量体（住友バイエルウレタン社製、スミジュールL）2gとカーボンブラック（キャボット社製、R-330）6gを酢酸エチル溶液380gに溶解し、サンドミル（関西ペイント社製、卓上型サンドミル）で1時間分散させた液を、炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製、ルミナス）8gとジエチレントリアミン5gとをイオン交換水1000gに投入し、超音波洗浄器で5分間処理し、10℃に冷却した炭酸カルシウムの水分散液中

に投入し、乳化機（IKA社製、ULTRA-TURRAX T50）を設置して、3000回転/分で1分間攪拌した後、回転数を10000回転/分に上げて乳化を行い、乳化液中の油滴粒子の平均粒径が約8 $\mu\text{m}$ のO/Wエマルジョンを得た。

【0092】次に、乳化機の代わりにプロペラ型攪拌羽根を備えた攪拌機（新東科学社製、スリーワンモータ）に代えて400回転/分で攪拌しながら、蒸留操作によってエマルジョン中の酢酸エチルを取り除いた。蒸留操作終了後、2リットルのイオン交換水にあけて十分に攪拌してから静置した。トナー粒子が沈降した後、上澄みを取り除き、トナースラリー（熱定着性粒子 $\eta = 8.5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / 90^\circ\text{C}$ 、 $T_g = 32^\circ\text{C}$ ）を得た。

【0093】一方、1リットルのセパابلフラスコに、純水500g、ノニオン性界面活性剤（花王社製、エマルゲン920）4.0gを入れてプロペラ型攪拌羽根を備えた攪拌機（新東科学社製、スリーワンモータ）で200回転/分で攪拌し、界面活性剤を溶解させた。系内を窒素で置換した後、スチレンモノマー（三菱ガス化学社製）200gとアクリル酸（和光純薬社製）7gを投入して乳化した。この乳化液を65℃まで加温した後、2wt%過酸化カリウム水溶液100gを添加してそのまま65℃で20時間重合を行い、平均粒径0.1

27

$\mu\text{m}$ 、 $M_w = \text{約} 2 \times 10^5$  の重合体粒子を得た。この中に、28%のアンモニウム水を50gとドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1gを投入してアクリル酸を一部アンモニウム塩化したエマルジョンを作製した。このエマルジョン ( $T_g = 67^\circ\text{C}$ ) 20gを上記のトナースラリーに投入して攪拌し、熱風温度  $125^\circ\text{C}$ 、送気量  $5\text{ m}^3/\text{min}$ 、排出温度  $65^\circ\text{C}$  に調整されたスプレイドライヤー (大河原製作所製、OC-16) に投入して熱定着製粒子表面に薄いポリスチレン・アクリル酸の熱可塑樹脂被覆層を形成した。

【0094】なお、熱定着性粒子表面と熱可塑樹脂被覆層の間には炭酸カルシウムを含んだ薄いイソシアネート反応生成物層が形成されていることを、透過型電子顕微鏡で観測された。このトナーに酸化ケイ素の外添剤 (日本アエロジル社製、R-972) を0.7wt%添加して実施例1と同様に熱的安定性、定着性能、現像機内での安定度を調べたところ、全て良好な特性を備えたトナーであることが分かった。

【0095】〔実施例8〕実施例7の着色剤であるカーボブラック6gに代えて磁性粉 (戸田工業社製、EPT-1000) 30gを用いて実施例5と同様に作製した外添剤で表面処理して正帯電性とした酸化ケイ素 (日本アエロジル社製、RA-200H) 1.0wt%を加えて実施例1と同様に熱的安定性、定着性能、現像機内での安定度を調べたところ、全て良好な磁性トナーが得られた。この磁性トナーを、実施例1で使用した富士ゼロックス社製複写機Vivace200改造機に入れてテストしたところ、約10秒間のウォーミングアップが完了した後、10万枚コピーしても問題になることはなかった。

【0096】〔実施例9〕実施例7の着色剤であるカーボブラックに代えてフタロシアニン顔料 (大日精化社製、銅フタロシアニン顔料)、及び、炭酸カルシウムに代えて酸化ケイ素を用いて実施例5と同様にシアントナーを作製し、実施例1と同様に熱的安定性、定着性能、現像機内での安定度を調べたところ、全て良好なシアントナーが得られた。このシアントナーを、富士ゼロックス社製複写機A color 636に入れてテストしたところ、約10秒間のウォーミングアップが完了した後、1万枚コピーしても問題になることはなかった。

【0097】同様に着色剤をジスアゾイエロー、ブリリアントカーミンに代えて上記と同様にイエロートナー、マゼンタトナーを作製し、実施例1と同様に熱的安定性、定着性能、現像機内での安定度を調べたところ、全て良好なトナーが得られた。このイエロートナー、マゼンタトナーを、富士ゼロックス社製複写機A color 636に入れてテストしたところ、約10秒間のウォーミングアップが完了した後、1万枚コピーしても問題になることはなかった。

【0098】〔実施例10〕実施例6で用いたエマルジ

28

ョンを以下に示すエマルジョンに代え、着色剤のカーボブラック6gに代えて磁性粉 (戸田工業社製、EPT-1000) 30gを用い、その他の条件は実施例5と同様に磁性トナーを作製した。上記のエマルジョンは、1リットルのセパラブルフラスコに、純水500g、ノニオン性界面活性剤 (花王社製、エマルゲン920) 4.0gを入れてプロペラ型攪拌羽根を備えた攪拌機 (新東科学社製、スリーワンモータ) で200回転/分で攪拌し、界面活性剤を溶解させた。系内を窒素で置換した後、スチレンモノマー (三菱ガス化学社製) 200g、アクリル酸 (和光純薬製) 5g及びメタクリル酸ジエチルアミノエチル2gを投入して乳化した。その反応液を  $65^\circ\text{C}$  まで加温した後、2wt%の過酸化カリウム水溶液100gを添加してそのまま  $65^\circ\text{C}$  で20時間重合反応を行い、平均粒径  $0.1\mu\text{m}$ 、 $M_w = 2 \times 10^5$  の重合体微粒子を得た。この重合体微粒子に28%のアンモニア水を50g、ノニオン性界面活性剤 (花王社製、エマルゲン920) 1gを投入してアクリル酸の一部をアンモニウム塩化したエマルジョンを作製した。

【0099】この磁性トナーに対し、酸化ケイ素 (日本アエロジル社製、R-972) が0.2wt%となるように外添し、実施例1と同様にテストしたところ、熱的安定性、定着性能、現像機内での安定度はいずれも良好な磁性トナーが得られた。この磁性トナーを、実施例1で使用した定着機に変更した富士ゼロックス社製複写機Vivace200に入れてテストしたところ、約10秒間のウォーミングアップが完了した後、10万枚コピーしても問題になることはなかった。

【0100】〔実施例11〕冷却管及び窒素導入管を備えた3リットルのセパラブルフラスコに、トルエン500g、スチレン400g、n-ブチルメタクリレート100gを入れ、プロペラ型攪拌羽根を備えた攪拌機 (新東科学社製、スリーワンモータ) で200回転/分で攪拌し、系内を窒素で置換した後、過氧化物系の反応開始剤 (日本油脂社製、V-601) 11.4gを添加して加熱し、温度  $75^\circ\text{C}$  にて重合を開始した。10時間重合を行った後、真空ポンプで脱気してトルエン及び残モノマーを取り除き、 $M_w = 1.1 \times 10^4$ 、 $T_g = 51^\circ\text{C}$  のスチレン・n-ブチルメタクリレート共重合体を得た。これをフローテスター (島津製作所製、CFT-500C) を用いて粘度測定したところ、 $90^\circ\text{C}$  で熔融粘度  $\eta = 9.7 \times 10^3\text{ Pa}\cdot\text{s}$  であった。

【0101】次いで、この共重合体100gとエポキシ基を有する樹脂成分としてエピコート#1001 (シェルジャパン社製) 5gとカーボブラック (キャボット社製、R-330) 6gを酢酸エチル溶液380gに溶解し、サンドミル (関西ペイント社製、卓上型サンドミル) で1時間分散させた液を、炭酸カルシウム (丸尾カルシウム社製、ルミナス) 8gとジエチレントリアミン5gとをイオン交換水1000gに投入し、超音波洗浄

29

器で5分間処理し、10℃に冷却した炭酸カルシウム水分散液中に投入し、乳化機（I K A社製、ULTRA-TURRAX T50）を設置して、3000回転／分で1分間攪拌した後、回転数を10000回転／分上げて乳化を行い、乳化液中の油滴粒子の平均粒径が約8  $\mu\text{m}$ のO/Wエマルジョンを得た。

【0102】次に、乳化機の代わりにプロペラ型攪拌羽根を備えた攪拌機（新東科学社製、スリーワンモータ）に代えて400回転／分で攪拌しながら、蒸留操作によってエマルジョン中の酢酸エチルを取り除いた。蒸留操作終了後、2リットルのイオン交換水にあげて十分に攪拌してから静置した。トナー粒子が沈降した後、上澄みを取り除き、トナーラリー（固形分100g、熱定着性粒子 $\eta = 9 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / 90^\circ\text{C}$ 、 $T_g = 51^\circ\text{C}$ ）を得た。

【0103】一方、1リットルのセパラブルフラスコに、純水500g、ノニオン性界面活性剤（花王社製、エマルゲン920）4.0gを入れてプロペラ型攪拌羽根を備えた攪拌機（新東科学社製、スリーワンモータ）で200回転／分で攪拌し、界面活性剤を溶解させた。系内を窒素で置換した後、スチレンモノマー（三菱ガス化学社製）200gとアクリル酸（和光純薬社製）7gを投入して乳化した。この乳化液を65℃まで加温した後、2wt%過酸化カリウム水溶液100gを添加してそのまま65℃で20時間重合を行い、平均粒径0.1  $\mu\text{m}$ 、 $M_w = \text{約} 2 \times 10^5$ の重合体粒子を得た。この中に、28%のアンモニウム水を50gとドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1gを投入してアクリル酸を一部アンモニウム塩化したエマルジョンを作製した。

【0104】このエマルジョン（ $T_g = 70^\circ\text{C}$ ）20gを2リットルのボールミルのポットに投入して純水を加えてトータル量1000gとした後、5mmのガラスビーズを500g投入し、60rpmで約1時間回転させ、トナーラリー中にこのエマルジョンを分散した

30

後、熱風温度185℃、送気量 $5 \text{ m}^3 / \text{min}$ 、排出温度70℃に調整されたスプレイドライヤー（大河原製作所製、OC-16）に投入して熱定着性粒子表面に薄いポリスチレン・アクリル酸の熱可塑性樹脂被覆層を形成した。なお、乾燥中にアンモニウム塩化されているアクリル酸からアンモニウムが放出されてポリスチレン・アクリル酸の被覆層が形成されるが、アンモニウム塩化されているアクリル酸から放出されたアンモニウムがエポキシ樹脂と反応して熱的に安定な層を乾燥と同時に形成している。

【0105】なお、熱定着性粒子表面と熱可塑性樹脂被覆層の間には炭酸カルシウムを含んだ薄いイソシアネート反応生成物層が形成されていることを、透過型電子顕微鏡で観測された。このトナーに酸化ケイ素の外添剤（日本アエロジル社製、R-972）を0.7wt%添加して実施例1と同様にテストをしたところ、熱的安定性、定着性能、現像機内での安定度は全て良好なトナーであることが分かった。

【0106】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、定着装置の軽量小型化かつウォームアップタイムを10秒以下にするために設計された省電力、低定着荷重の定着機に適用することができ、低温で十分な定着性を有し、かつ、耐オフセット性、現像性、保存性を満足させる静電荷現像用トナーを提供することができるようになった。

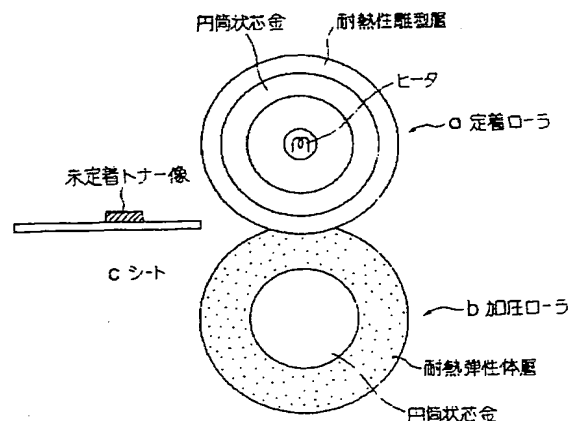
【図面の簡単な説明】

【図1】従来の加熱定着装置の概念図である。

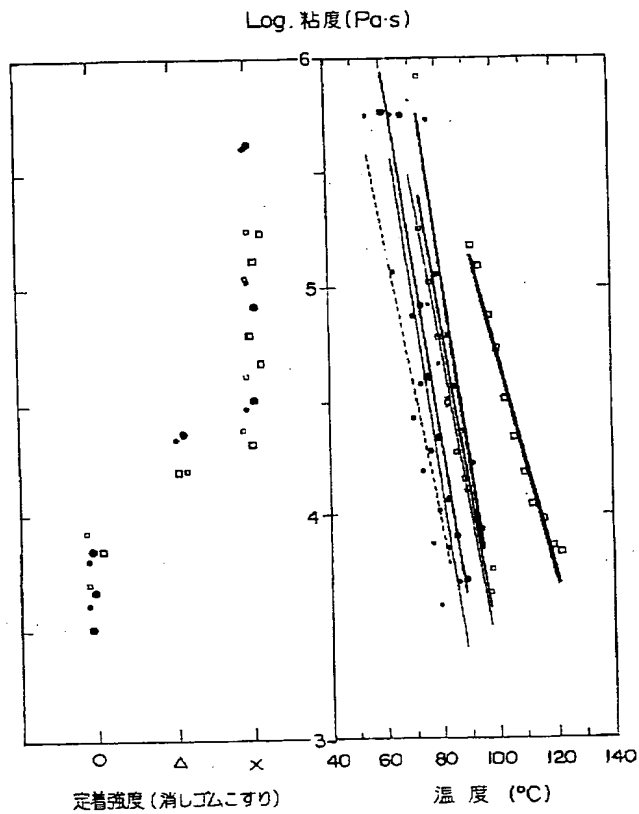
【図2】各種樹脂の熔融粘度に対する定着強度及び定着温度の関係を示したグラフである。

【図3】熱可塑性樹脂被覆層のLog濃度（ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）に対し、定着強度及びオフセットの関係を示したグラフである。

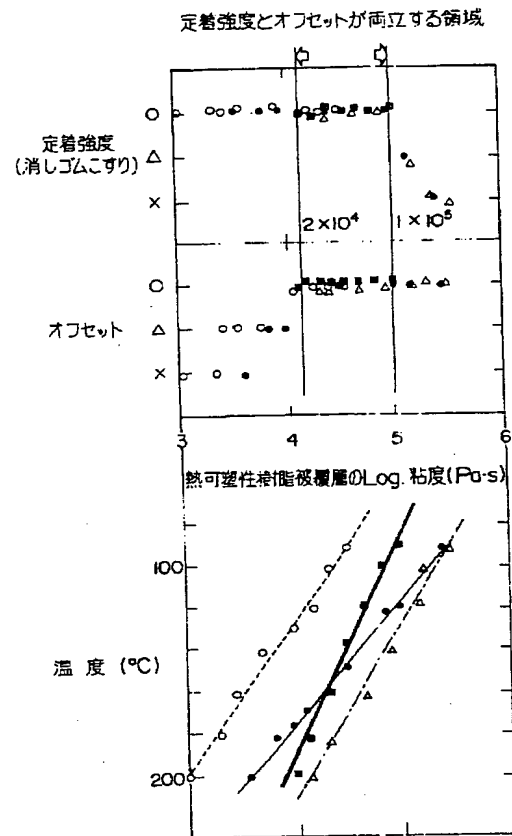
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 藤田 徹也  
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
 ックス株式会社内